

PACS 71.20, 75.47

В.В. ЧЕРПАК^а, П.Й. СТАХІРА^а, З.Ю. ГОТРА^{а,б}, Д.Ю. ВОЛИНЮК^а, А.А. ЗАКУТАЄВ^а,
І.П. КРЕМЕР^а

ВИВЧЕННЯ ЕЛЕКТРИЧНИХ ТА ФОТОДІОДНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНІЧНОЇ СТРУКТУРИ НА ОСНОВІ ПЛІВКИ ФТАЛОЦІАНІНУ НІКЕЛЮ ЛЕГОВАНОЇ КИСНЕМ, СФОРМОВАНОЇ НА ГНУЧКІЙ ЕЛЕКТРОПРОВІДНІЙ ПІДКЛАДЦІ

^аНаціональний університет
«Львівська політехніка»,
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна

^бЖешувська політехніка,
вул. В. Пола, 2, Жешів, Польща
E-mail: stakhira@polynet.lviv.ua

Анотація. Проведено комплексний аналіз тонких плівок органічного молекулярного напівпровідника фталоціаніну нікелю (NiPc) легованого киснем та бар'єрної структури на його основі, сформованої на гнучкій електропровідній підкладці ІТО/NiPc/Al. Визначено основні процеси походження струму в бар'єрній структурі, спектральну фоточутливість та фотовольтаїчні параметри даної структури.

Аннотация. Проведено комплексный анализ тонких пленок молекулярного полупроводника фталоцианина никеля (NiPc) легированного кислородом и барьерной структуры на его основе, сформированной на гибкой токопроводящей подложке ИТО/NiPc/Al. Определены основные процессы прохождения тока в барьерной структуры, спектральную фоточувствительность и фотовольтаические параметры данной структуры.

Abstract. The complex analysis of thin films of oxygen doped organic molecular semiconductor nickel phthalocyanine (NiPc) and barrier structure on its base, formed on a flexible conductive substrate ITO/NiPc/Al was carried out. The main processes of current flow in barrier structure, spectral photosensitivity and photovoltaic parameters such structure were defined.

Ключові слова: органічний напівпровідник, фталоціанін нікелю, бар'єрна структура

ВСТУП

Завдяки фоточутливості, високій термічній та хімічній стабільності, відносно високій рухливості носіїв заряду [1-3], а також низькій вартості низькомолекулярний органічний напівпровідник - фталоціанін нікелю (NiPc), може застосовуватися для виготовлення різного роду пристроїв мікроелектроніки, зокрема, фотоперетворювачів [4-6]. На жаль, більшість фталоціанінів мають низьку власну провідність, що обмежує їх практичне застосування під час розробки фотоперетворювачів та світловипромінювальних пристроїв [7, 8]. Ефективним методом збільшення концентрації вільних носіїв заряду у фталоціанінах є легування молекулами кисню. Наявність адсорбованої домішки кисню приводить до значного збільшення концентрації дірок, наприклад, після витримування плівок NiPc в кисневій атмосфері протягом кількох днів в органічній плівці спостерігається значне (на чотири порядки) зростання концентрації носіїв заряду [9]. В роботах [10, 11], наведені результати комплексного дослідження електрофізичних та фотовольтаїчних властивостей бар'єрних структур на основі фталоціаніну нікелю (Au/NiPc/Al [10], Au/NiPc/Pb [11], та ін.). На жаль, повністю відсутні роботи з вивчення бар'єрних структур сформованих на гнучких оптично прозорих електропровідних підкладках (типу PET:ITO), що мають ряд технологічних та експлуатаційних переваг порівняно з традиційними скляними підкладками з ІТО покриттям та напівпрозорою плівкою золота, для якої характерне значне оптичне поглинання світлового випромінювання. Крім того, не наведено методів пасивації органічних фоточутливих структур на основі NiPc від тривалого впливу зовнішніх атмосферних чинників,

враховуючи високу чутливість фталоціанінів до різного роду газових середовищ, що спричиняє деградацію бар'єрної структури.

Метою роботи було формування бар'єрної структури ITO/NiPc/Al, на гнучкій лавсановій підкладці, дослідження її спектральної фоточутливості та фотовольтаїчних характеристик, механізмів проходження струму, а також розробка методу пасивації поверхні з метою підвищення терміну придатності фотоперетворювача зі стабільними параметрами.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Схематичне зображення досліджуваної структури ITO/NiPc/Al наведено на рис.1.

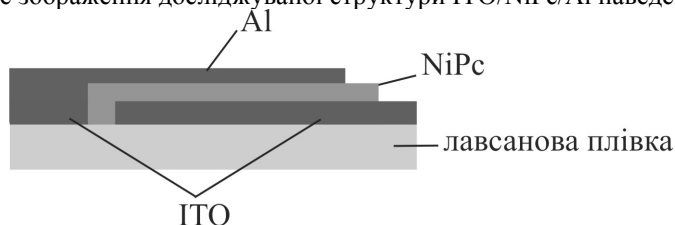


Рис.1. Схематичне зображення перерізу гетероструктури ITO/NiPc/Al

Плівки фталоціаніну нікелю (Sigma Aldrich Ltd.) наносили на гнучкі лавсанові підкладки (PET) з прозорим провідним покриттям з оксиду індію (In_2O_3), легованого оловом (indium-tin-oxide ITO) ($R_s=100 \text{ Ом/}\square$), при температурі 353 K, методом вакуумного напилення при залишковому тиску, що не перевищував 10^{-5} Па. При цьому товщина плівок становила ~ 400 нм, і вимірювалась за допомогою інтерференційного мікроскопа МІІ-2. Легування сформованих плівок киснем відбувалось у герметично закритих кварцових ампулах в атмосфері кисню. На поверхні структури методом термовакуумного напилення формувалася тонка плівка алюмінію, товщина якої не перевищувала ~ 200 нм. Робоча площа структури складала $10 \times 10 \text{ мм}^2$. Попередні дослідження електричних властивостей структури Au/NiPc/Al показали, що алюміній формує блокувально/випрямляючий бар'єр до більшості фталоціанінів, зокрема до NiPc [12, 13].

Поверхня, легованих киснем плівок NiPc, досліджувалась на атомному силовому мікроскопі у безконтактному режимі роботи. Площа сканування плівки становила 1×1 та 10×10 мкм. Рентгеноструктурні дослідження проводилися на апараті RIGAKU RAPID у конфігурації „ковзаючого падіння”. В якості джерела рентгенівського випромінювання використовували трубку з мідним анодом. Дослідження проводилися у випромінюванні $\text{CuK}\alpha$ з довжиною хвилі $\lambda=1,54 \text{ \AA}$. Реєстрація дифракційної картини проводилась площинним детектором.

Вольт-амперні (BAX) характеристики структури вимірювали приладом AUTOLAB з використанням програми GPES. BAX структури досліджувалась зі швидкістю розгортки напруги $0,05 \text{ В/с}$. Пряма гілка BAX відповідає прикладенню позитивного потенціалу до ITO. Сканування починали від нульового значення прикладеної напруги до максимального додатного значення, а потім у зворотному напрямку, до максимального від'ємного значення напруги, і знову до нуля. Температурна залежність BAX структури досліджувалась у діапазоні температур від 300 до 350 K. Спектральну залежність фоточутливості знімали, освітлюючи гетероструктуру з боку ITO в спектральному діапазоні 1.5-2.4 eV. Під час зняття світлових BAX зразок опромінювався ксеноновою лампою з освітленістю 75 мВт/см^2 . Спектральні характеристики плівок досліджувались за допомогою спектрофотометра „SPECORD M-40” в інтервалі 1.5-2.4 eV при $T=300 \text{ K}$. Пасивація структури проводилась формуванням плівки епоксидної смоли на поверхні алюмінієвої металізації. Зміну струму короткого замикання та напруги холостого ходу бар'єрної структури в часі знімали за допомогою цифрового мультиметра VA38 DMM протягом 10 год. при кімнатній температурі.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Аналізуючи зображення, які були отримані за допомогою атомного силового мікроскопу, нелегованих плівок NiPc (рис.2,а) та легованих киснем плівок NiPc (рис.2,б), можна сказати, що структура поверхні плівок є полікристалічною та легування приводить до зростання кристалічності плівок. Цей факт підтверджується даними рентгеноструктурного аналізу (рис.3). Як видно з представлених на рис.3 рентгенограм плівок NiPc легованих киснем (крива 1) і нелегованих плівок NiPc (крива 2), легування киснем призводить до впорядкування структури плівок, що виражено у суттєвому зростанні піків при значеннях 2θ 5.1 та 6.8 град. Перший пік 5.1 є характерними для α моноклінної (100)

поліморфній структури фталоціанінів, а 6.8 для тетрагональної форми α -NiPc (200) [14]. З півширини і півмаксимума першого дифракційного піку визначено розміри кристалітів L легованих киснем плівок NiPc використовуючи рівняння Шерера [15]:

$$L = \frac{K_s \lambda}{\beta \cos \theta}$$

де K_s – константа Шерера (складає 1 для плівок фталоціанінів [16]), λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (0.154 нм), β – ширина піка на півмаксимуму інтенсивності, θ – відповідний кут Брега.

Використовуючи експериментальні дані (рис.3, крива 1), отримаємо розмір кристалітів легованих киснем плівок NiPc - $L=18,6$ нм, дане значення розмірів кристалітів добре узгоджується з розмірами кристалітів ~ 20 -30 нм, що можна визначити з даних атомно силової мікроскопії (рис.2,б), та є характерним для плівок інших фталоціанінів [17, 18].

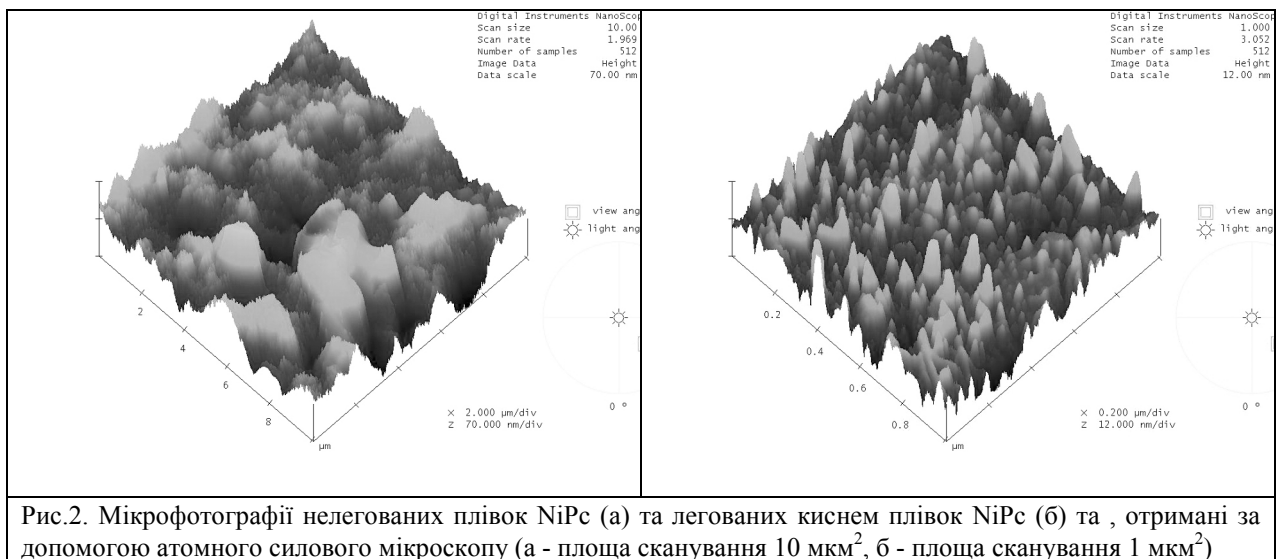


Рис.2. Мікрофотографії нелегованих плівок NiPc (а) та легованих киснем плівок NiPc (б) та , отримані за допомогою атомного силового мікроскопу (а - площа сканування 10 мкм², б - площа сканування 1 мкм²)

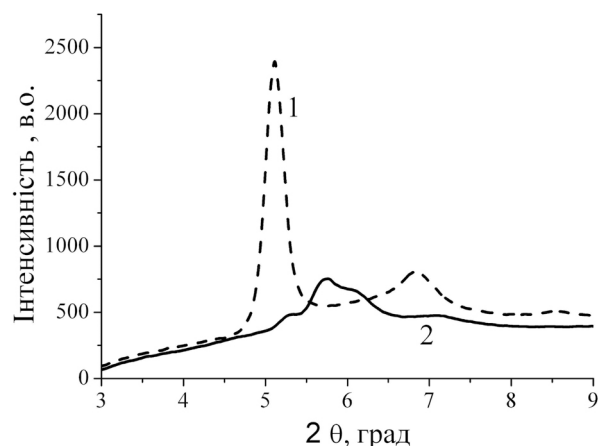


Рис.3. Результати рентгеноструктурного аналізу у конфігурації „ковзаючого падіння” плівок NiPc легованих киснем (1) та нелегованих плівок NiPc (2)

Отже, можна стверджувати, що легування плівок NiPc призводить до впорядкування структури плівки та зростання її кристалічності.

Механізм проходження струму в структурі ІТО/NiPc/Al досліджувався вимірюваннями температурних залежностей вольт-амперних характеристик зразків. На рис. 4 зображено темнову вольт-амперну характеристику структури, зняту при кімнатній температурі.

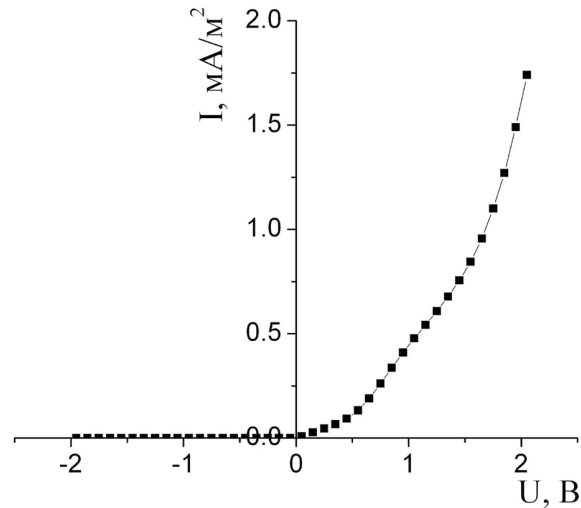


Рис.4. Темнова вольт-амперна характеристика структури ITO/NiPc/Al знята при кімнатній температурі

Як видно з рис.4, ВАХ структури має випрямляючий характер бар'єра з коефіцієнтом випрямлення 10^3 ($\pm 2V$). Функціональну залежність $I(U)$ структури при прямому зміщенні можна поділити на три основні ділянки (рис.2), що вказує на різні механізми проходження струму в залежності від величини прикладеної напруги [19].

Так, при досить малих зміщеннях (до 0.3 В) ВАХ добре описується формулою для бар'єра Шотткі [19]:

$$I = I_0 \left(e^{\frac{q(V - R_b I)}{nkT}} - 1 \right), \quad (1)$$

де, I_0 – струм насичення, q – заряд електрона, k – стала Больцмана, T – температура, n – коефіцієнт ідеальності, R_b – об'ємний опір (5 кОм), V – прикладена напруга.

Струм насичення I_0 можна представити як:

$$I_0 = A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_b}{kT}\right),$$

де A^{**} - ефективна константа Рідчадсона ($1.3 \cdot 10^5 \text{ A m}^{-2} \text{ K}^{-2}$)

Струм насичення легко знайти за допомогою екстраполяції прямолінійної ділянки ВАХ, побудованої в напівлогарифмічних координатах до перетину з віссю абсцис при $V=0$, його величина складає $2 \cdot 10^{-5} \text{ A/m}^2$. Величина бар'єра визначена з рівняння (1), становить 0.88 еВ. Фактор ідеальності в нашому випадку становить ~ 2.5 при кімнатній температурі.

Якщо напруга зростає (0.3-1 В), струм, обмежений областю просторового заряду, квадратично залежить від напруги і зумовлений інжекцією носіїв в органічний напівпровідник, в якому присутні пастки з енергією E_t вище краю валентної зони [11, 19].

Густина струму на даній ділянці ВАХ визначається як:

$$I = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (2)$$

де ε – діелектрична проникливість органічної плівки, μ – рухливість дірок, d – товщина плівки NiPc, θ - відношення концентрації вільних носіїв заряду до захоплених носіїв, яке визначається як

$$\theta = \frac{N_v}{N_{t(s)}} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right)$$

$N_{t(s)}$ – загальна концентрація пасток на одиночному рівні з енергією E_t , N_v – ефективна густина станів. Відповідно:

$$I = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{N_v}{N_{t(s)}} \frac{V^2}{d^3} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (3)$$

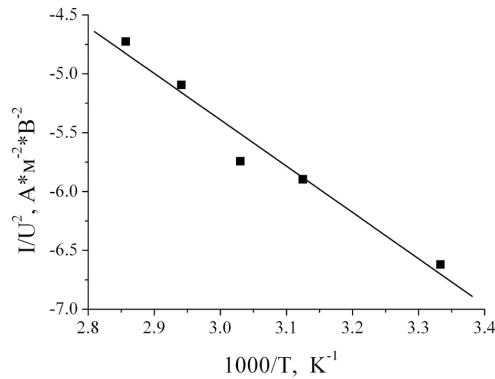


Рис.5. Температурна залежність ВАХ, побудована в координатах I/U^2 від $1000/T$ при ($U=0.8$ В)

Графічне представлення ВАХ структури в координатах (I/V^2) від $1/T$ має лінійний характер (рис.5), що добре корелює з рівнянням (3).

Враховуючи відомі значення ε ($2.425 \cdot 10^{-11}$ Ф/м), μ ($7 \cdot 10^{-5}$ м²В⁻¹с⁻¹), N_v (10^{27} м⁻³), визначимо $E_t=0.55$ еВ та $N_{t(s)}=1.383 \cdot 10^{24}$ м⁻³.

У випадку подальшого зростання напруги ($U > 1$ В) спостерігається функціональна залежність $I \propto U^m$ ($m \approx 4$), що можна пояснити домінуючим вкладом у проходження струму пасток, що знаходяться біля стелі валентної зони [11].

В даному випадку густину струму можна представити як:

$$I = q \mu N_v \left(\frac{\varepsilon}{q P_0 k T_t} \right)^l \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}}, \quad (4)$$

де P_0 – густина пасток на одиницю енергії біля стелі валентної зони, $l=T_t/T$, T_t – температурний параметр, що відповідає за експоненціальний розподіл пасток:

$$P(E) = P_0 \exp\left(-\frac{E}{kT_t}\right),$$

де $P(E)$ концентрація пасток на одиницю енергії.

Повну концентрацію пасток $N_{t(e)}$, можна визначити як

$$N_{t(e)} = P_0 k T_t$$

Використовуючи рівняння (4) з врахуванням експериментальних значень ВАХ ($U > 1$ В), отримаємо: $l=3.1$, $T_t=930$ К при $T=300$ К, $P_0=3.7 \cdot 10^{45}$ Дж⁻¹м⁻³

$N_{t(e)}=4.75 \cdot 10^{25}$ м⁻³. Наведені результати розрахунків добре узгоджуються з даними, отриманими для структури Au/NiPc/Al [12].

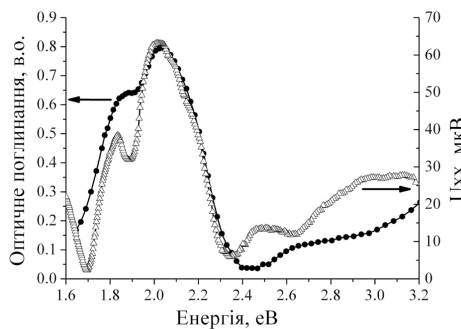


Рис.6. Спектр поглинання плівки NiPc та спектральна залежність фотовольтаїчної чутливості структури ІТО/NiPc/Al

На рис.6 зображено спектри фотовольтаїчної чутливості структури ІТО/NiPc/Al, виміряні у фотовольтаїчному режимі при кімнатній температурі та спектри поглинання плівки NiPc.

Спектр оптичного поглинання окислених сублімованих плівок NiPc, наведених на рис.6, збігається з спектром оптичного поглинання не окислених плівок NiPc [20]. Піки поглинання та фотовольтаїчної чутливості в області 1.83 та 2.02 еВ, як правило, інтерпретуються π - π^* переходами між заповненими та незаповненими молекулярними орбіталями [21]. Високоенергетичний пік (2.02 еВ) відповідає першому π - π^* переходу в макромолекулі фталоціаніну, другий пік можна пояснити як другий π - π^* перехід, пов'язаний з Давидівським розщепленням (0.21 еВ) [22], характерним для всіх фталоціаніні або наявністю поверхневих станів.

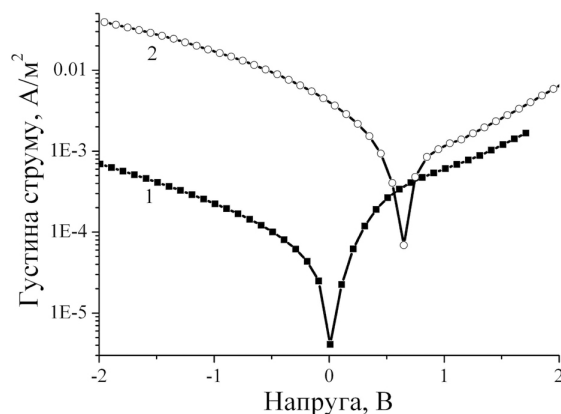


Рис.7. Темнова (1) та світлова (2) вольт-амперні характеристики структури ІТО/NiPc/Al при освітленості 75 mW/cm^2

На рис.7. представлено світлові ВАХ структури ІТО/NiPc/Al які опромінюються ксеноновою лампою (75 мВт/см^2). Значення напруги холостого ходу та струму короткого замикання структури відповідно складають 0.65 В та 3 мА/м^2 .

ВИСНОВКИ

В роботі сформовано та досліджено органічну структуру (ІТО/NiPc/Al) на основі фталоціаніну нікелю, легованого киснем. З вимірювань температурних залежностей вольт-амперних характеристик структури з'ясовано процеси, пов'язані з виникненням провідності в структурі в залежності від величини прикладеної напруги. Так, при досить малих зміщеннях (до 0.3 В) ВАХ характерних для діодів Шотткі, при зростанні напруги (0.3-1 В) струм обмежений областю просторового заряду та квадратично залежить від напруги, при подальшому зростанні напруги ($U > 1 \text{ В}$) спостерігається функціональна залежність $I \propto U^m$ ($m \approx 4$), що можна пояснити домінуючим вкладом у проходження струму пасток, що знаходяться біля стелі валентної зони, розрахована концентрація яких складає $4.75 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$ в легованій киснем плівці NiPc. Показано, що спектри поглинання та фоточутливості характеризуються двома чіткими піками 1.83 та 2.02 еВ, подібно до нелегованих фталоціанінів. Визначено напругу холостого ходу (0.65 В) та густину струму короткого замикання (3 мА/м^2) при опроміненні структури зі сторони ІТО ксеноновою лампою (75 мВт/см^2).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. T. D. Anthopoulos, T. S. Shafai// Appl. Phys. Lett. 2003. 82. №10. – P. 1628-1630.
2. A Belghachi, R A Collins// J. Phys. D: Appl. Phys. 1988. 21. – P. 1647-1651.
3. C.J. Liu, J.J. Shih, Y.H. Ju// Sensors and Actuators B. 2004. 99. – P. 344–349.
4. M. Passard, A. Pauly, J.P. Germain, C. Maleysson// Synth. Met. 1996. 80. – P. 25-28.
5. W. Hu1, M. Matsumura// J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. 37. – P. 1434–1438.
6. T.D. Anthopoulos, T.S. Shafai// Thin Solid Films. 2003. 441. – P. 207–213.
7. G. McHale, M.I. Newton, P.D. Hooper, M.R. Willis// Optical Materials. 1996. 6. – P. 89-92.
8. K. Petritsch, J.J. Dittmer, E.A. Marseglia, R.H. Friend, A. Lux, G.G. Rozenberg, S.C. Moratti, A.B. Holmes, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2000. 61. – P. 63-69.
9. А.Е. Почетный, А.В. Мисевич// Письма в ЖТФ. 2003. 29. – С. 56-61.
10. B. Boudjema, G. Guillard, M. Gammoudi, M. Maitrot, J.-J. Andre, M. Martin, J. Simon// J.Appl. Phys.

1984. 56. 8. – P.2323-2329.
11. A. C. Varghese, C. S. Menon//J Mater Sci: Mater Electron. 2006. 17. - P. 149–153.
 12. T.D. Anthopoulos, T.S. Shafai// Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2003. 64. – P. 1217–1223.
 13. M.M. El-Nahass, K.F. Abd El-Rahman// Journal of Alloys and Compounds. 2007. 430. –P. 194–199.
 14. C.J. Liu, J.J. Shih, Y.H. Ju// Sensors and Actuators B. 2004. 99. – P. 344–349.
 15. Hassan AK, Gould RD. Phys. Stat. Sol. (A). 1992. 132. – P. 91-101.
 16. Shihub SI, Gould RD. Phys. Stat. Sol. (A). 1993. 139. - P. 129-138.
 17. M.M. El-Nahass, A.M. Farag, K.F. Abd El-Rahman, A.A.A. Darwish// Optics & Laser Technology. 2005. 37. – P.513–523.
 18. Boudgema B, Guiland G, Gamoudy M, Maitrot M, Andre JJ, Martin M, Simon J.// Journal of Applied Physics. 1984. 56. P. 2323.
 19. C. M. Sze. Physics of semiconductor devices. A Division of John Wiley and Sons. New York, London, Sydney, Toronto, 1969.
 20. M.M. El-Nahass, K.F. Abd-El-Rahman, A.A.A. Darwish// Materials Chemistry and Physics. 2005. 92. – P. 185–189.
 21. A.T. Davidson// J. Chem. Phys. 1982. 77. –P. 162.
 22. B.H. Bchechtman, W.E. Spicer, J. Mol. Spectrosc. 1970. 33. P. - 28.

Надійшла до редакції 17.06.2008р.

ЧЕРПАК В.В. – к.ф.-м.н., докторант кафедри „Електронні прилади”, національний університет „Львівська політехніка”, Львів, Україна.

СТАХІРА П.Й. – д.т.н., професор кафедри „Електронні прилади”, національний університет „Львівська політехніка”, Львів, Україна.

ГОТРА З.Ю. - д.т.н., професор, завідувач кафедри „Електронні прилади”, національний університет „Львівська політехніка”, Львів, Україна.

ВОЛИНЮК Д.Ю. - к.т.н., асистент кафедри „Електронні прилади”, національний університет „Львівська політехніка”, Львів, Україна.

ЗАКУТАЄВ А.А. - м.н.с. кафедри „Електронні прилади”, національний університет „Львівська політехніка”, Львів, Україна.

КРЕМЕР І.П. - к.т.н., асистент кафедри „Електронні прилади”, національний університет „Львівська політехніка”, Львів, Україна.